

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080464 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/22**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001674

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2005 (18.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004009740.2 25. Februar 2004 (25.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ORTALDA, Marco**
[IT/IT]; Corso G. Agnelli 118, I-10137 Torino (IT).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TIN AND TRANSITION METAL FREE POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: ZINN- UND ÜBERGANGSMETALLFREIE POLYURETHANSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to tin free polyurethane foams which are obtained by reacting polyisocyanates (a) with com-
pounds containing hydrogen atoms (b), which react with isocyanates, in the presence of bismuth carboxylates as catalysts (c1).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft zinnfreie Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocya-
naten (a) mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) in Gegenwart von Bismutcarboxylaten als
Katalysatoren (c1).



WO 2005/080464 A1

Zinn- und Übergangsmetallfreie Polyurethanschaumstoffe

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft zinnfreie Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten (a) mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) in Gegenwart von Bismutcarboxylaten als Katalysatoren (c1).

10 Schaumstoffe aus Polyurethan (PUR) sind seit langem bekannt und haben eine Reihe technologisch nutzbarer Eigenschaften wie z.B. energieabsorbierende oder wärme-isolierende Eigenschaften bei gleichzeitig geringem Gewicht. Zu den vielseitigen Einsatzfeldern zählen u.a. Schuhsohlen, Lenkräder oder Dämpfungselemente für die Automobilindustrie. Für eine ökonomische Produktion von Formteilen müssen kurze Entformzeiten bei gleichzeitig ausreichendem Aushärteverhalten gewährleistet werden.

15 Dies wird durch Kombinationen von Katalysatoren in den Systemen erzielt. Dem Stand der Technik kann entnommen werden, dass hierzu meist Gemische aus tertiären Aminen und zinnorganischen Verbindungen verwendet werden. Zu den tertiären Aminen, die als Katalysatoren Verwendung finden, zählt z.B. Triethylendiamin oder Bis(dimethylaminoethyl)ether. Beispiele für kommerziell verfügbare Katalysatoren, in

20 denen diese Verbindungen als wirksamer Bestandteil enthalten sind, stellen Lupragen N203® (BASF) oder Niox A1® (Crompton) dar. Häufig werden Gemische dieser Amine eingesetzt. Als zinnorganische Verbindungen wird beispielsweise Dibutylzinndilaurat (Niox® D22, Crompton) eingesetzt.

- 25 Der gleichzeitige Einsatz von Aminen und zinnorganischen Verbindungen hat eine synergistische Wirkung bezüglich der katalysierenden Eigenschaften, so dass der alleinige Einsatz von Amin-Katalysatoren für viele Anwendungen nicht zur Erzielung eines ausreichenden Aushärteverhaltens ausreicht. Hierzu zählen beispielsweise mikrozelluläre Schäumstoffe auf Basis von Polyetherolen, die zur Herstellung von
- 30 Schuhsohlen verwendet werden. Ein unzureichendes Aushärteverhalten spiegelt sich u.a. in langen Knickzeiten oder einer mangelnden Dimensionsbeständigkeit der Schuhsohlen nach Entformung wieder. Die Knickzeit ist eine in der Schuhsohlen-Produktion angewendete Verfahren zur Abschätzung der Entformzeit von Schuh-
- 35 sohlen. Die Knickzeit ist die Zeit, die ein Prüfkörper mindestens in der Form verbleiben muss, ohne dass es bei anschließender Deformation der Prüfplatte um 180° zu Oberflächenrissen kommt.

- Der Einsatz von zinnorganischen Verbindungen in Gegenständen, die der Bekleidung dienen wie z.B. auch Schuhe wird von der Öffentlichkeit aufgrund der unklaren toxi-
- 40 kologischen Bewertung zunehmend kritischer beurteilt. Daher besteht eine Nachfrage nach Systemen, die ohne Zinn-Katalysatoren verarbeitet werden können und die gleichzeitig ein zu konventionellen Zinn-katalysierten Systemen mindestens vergleichbares Aushärteverhalten aufweisen.

Der Einsatz von Bismutcarboxylaten zur Katalyse von PUR-Systemen ist für kompakte Coatingsysteme bekannt.

- 5 Ferner beschreibt DE-A-101 42 296 die Herstellung von Polyurethanelastomeren, wobei als Katalysatoren zinnhaltige Verbindungen durch Titan- und Zirkonverbindungen, gegebenenfalls in Ergänzung mit Bismutverbindungen, ersetzt werden.

- 10 Analog zu den oben genannten Gründen ist es aber auch sinnvoll, Polyurethanschaumstoffe bereit zu stellen, die keine Übergangsmetalle enthalten.

- 15 Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung Systemen bereitzustellen, die zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, insbesondere von mikrozellulären PUR-Formkörpern verwendet werden können, wobei diese ohne die Verwendung von Zinn-Katalysatoren und ohne Verwendung von Katalysatoren enthaltend Übergangsmetalle ein mit den bekannten Systemen mindestens vergleichbares Aushärteverhalten und mindestens vergleichbare sonstige Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften aufweisen sollen und gleichzeitig toxikologische und ökonomische Vorteile aufweisen sollen.

- 20 Die Aufgabe konnte durch Einsatz von Bismutcarboxylaten in speziellen Mengen als Zinn-Ersatz gelöst werden.

- 25 Gegenstand der Erfindung sind zinnfreie Polyurethanschaumstoffe, bevorzugt zinnfreie Polyurethanintegralschaumstoffe, besonders bevorzugt zinnfreie Polyurethanweichintegralschaumstoffe, mit einer Dichte von 100 bis 800 g/l, erhältlich durch Umsetzung von

- 30 a) Polyisocyanaten mit
b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
c1) Bismutcarboxylaten als Katalysatoren, wobei die Bismutcarboxylaten in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%; bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt werden.

- 35 Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von zinnfreien Polyurethanschaumstoffen mit einer Dichte von 100 bis 800 g/l, erhältlich durch Umsetzung von

- 40 a) Polyisocyanaten mit
b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

- c1) Bismutcarboxylaten als Katalysatoren, wobei die Bismutcarboxylaten in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt werden.

5

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Bismutcarboxylaten als Ersatz für zinnhaltige Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethanschaumstoffen mit einer Dichte von 100 bis 800 g/l.

- 10 Unter zinnfreie Polyurethane werden im Rahmen dieser Erfindung Polyurethane verstanden, die ohne Zusatz von zinnhaltigen Verbindungen, wie beispielsweise die bekannten zinnhaltigen Katalysatoren, hergestellt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen mit entsprechend genauen analytischen Methoden Zinn nachweisbar ist, welches als Verunreinigung
- 15 der üblichen Einsatzstoffe in den Polyurethanschaumstoff gelangen kann.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane weisen eine Dichte von 100 bis 800 g/l, bevorzugt von 150 bis 700 g/l, besonders bevorzugt von 200 bis 600 g/l auf.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen um Integralschaumstoffe gemäß DIN 7726. Bei den erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffen handelt es sich im allgemeinen um Integralschaumstoffe gemäß DIN 7726. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Integralschaumstoffe auf Basis von Polyurethanen mit einer Shore
- 25 Härte im Bereich von 20-90 A, bevorzugt von 50 bis 80 Shore A, gemessen nach DIN 53505. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Zugestigkeiten von 2 bis 20 N/mm², bevorzugt von 6 bis 18 N/mm², gemessen nach DIN 53 504 auf. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Dehnung von 100 bis 800 %, bevorzugt von 220 bis 700, gemessen
- 30 nach DIN 53504 auf. Schließlich weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Weiterreißfestigkeit von 2 bis 45 N/mm, bevorzugt von 8 bis 38 N/mm, gemessen nach DIN 53507, auf.

- Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen um elastomere, Polyurethan-Weichintegralschaumstoffe.
- 35

- Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe verwendeten Polyisocyanate (a) umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus.
- 40 Beispiele sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandi-

isocyanats (Polymer-MDI), Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluylendiisocyanat TDI) oder Mischungen daraus.

Bevorzugt wird 4,4'-MDI und/oder HDI verwendet. Das besonders bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann geringe Mengen, bis etwa 10 Gew.-%, allophanat- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate enthalten. Es können auch geringe Mengen Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (Roh-MDI) eingesetzt werden. Die Gesamtmenge dieser hochfunktionellen Polyisocyanate sollte 5 Gew.-% des eingesetzten Isocyanats nicht überschreiten.

10

Die Polyisocyanate (a) können auch in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt werden. Diese Prepolymere sind im Stand der Technik bekannt. Die Herstellung erfolgt auf an sich bekannte Weise, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a), beispielsweise bei Temperaturen von etwa 80°C, mit nachstehend beschriebenen Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) zum Prepolymer umgesetzt werden. Das Polyol-Polyisocyanat-Verhältnis wird im allgemeinen so gewählt, dass der NCO-Gehalt des Prepolymeren 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 22 Gew.-%, besonders bevorzugt 13 bis 20 Gew.-% beträgt.

15

20

Als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) kommen Verbindungen in Frage, die zwei oder mehr reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH₂-Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie z.B. β -Diketo-Gruppen, im Molekül tragen. Je nach Wahl der Komponente (b) umfasst im Rahmen dieser Erfindung der Begriff Polyurethane allgemein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise auch Polyharnstoffe.

25

Im allgemeinen werden als Komponente (b) Verbindungen mit einer Funktionalität von 1,8 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 400 bis 6000 verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole.

30

35

Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole. Besonders bevorzugt werden Polyether-Polyole eingesetzt, insbesondere solche, die mindestens 10 % primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei im allgemeinen 5 bis 1000, bevorzugt 15 bis 200. Des weiteren können die Verbindungen (b) in Mischung mit üblichen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, oder Diethylenglykol verwendet werden.

40

Als Polyetherole (b) können weiterhin sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meq/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meq/g, verstanden.

5 Derartige Polyetheralkohole werden zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an mindestens difunktionelle Alkohole in Gegenwart von sogenannten Doppelmetallcyanidkatalysatoren hergestellt.

10 Ferner hat sich im Rahmen dieser Erfindung gezeigt, dass die Komponente (c1) sehr vorteilhaft eingesetzt werden kann, wenn als Komponente (b) sogenannte Polymerpolyole mit einem Gehalt an thermoplastischen Polymeren von 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, verwendet werden. Hierbei handelt es sich um auf dem Polyurethanegebiet übliche Polymerpolyole, die auch häufig als Graft-Polyole bezeichnet werden. Diese Polymerpolyole sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich und werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Acrylaten und/oder Acrylamid, in einem als Propfgrundlage dienenden Polyetherol hergestellt. Die Seitenketten entstehen im allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyetherole. Das Polymer-Polyol enthält neben dem Propfcopolymerisat überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyetherol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere Styrol und Acrylnitril im Verhältnis zwischen 1:1 bis 3:1, sowie gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomeren, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

Als Trägerpolyetherole kommen vorstehend beschriebenen Polyetherole in Betracht.

30 Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder verzweigte Polyole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 2000 g/mol, die mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische ungesättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann über Reaktion mit Anhydriden (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure), Acrylat- und Methacrylat-Derivaten sowie Isocyanat-Derivaten, wie 3-Isopropenyl-1,1-dimethylbenzyl-isocyanate, Isocyanato-ethylmethacrylate, an ein bereits bestehendes Polyol eingefügt werden.

40 Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Blockcopolymere mit einem Polyether- und einem Poly-acrylnitril-styrol-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und das Agglomerieren

der Polymerpolyolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt 7 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polymerpolyole, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (b), eingesetzt.
- 10 Die Umsetzung der Komponenten a) und b) erfolgt üblicherweise in Gegenwart von Treibmitteln (d). Als Treibmittel (d) können allgemein bekannte chemisch oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Als chemisch wirkendes Treibmittel kann bevorzugt Wasser eingesetzt werden. Beispiele für physikalische Treibmittel sind inerte (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, die unter
- 15 den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Die Menge der eingesetzten Treibmittel richtet sich nach der angestrebten Dichte der Schaumstoffe.

- Die Umsetzung der Komponenten a) und b erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wie z.B. Zellreglern, Trennmitteln, Pigmenten, Verstärkungsstoffen wie Glasfasern, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Stabilisatoren gegen oxidativen, thermischen, hydrolytischen oder mikrobiellen Abbau oder Alterung.
- 20

- Als Katalysatoren (Komponente c) werden bei den erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffen Bismutcarboxylate (Komponente c1) eingesetzt. Bei den Bismutcarboxylaten (c1) liegt Bismut bevorzugt in den Oxidationsstufen 2 oder 3 vor, insbesondere 3. Zur Salzbildung werden als Carbonsäuren bevorzugt Carbonsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen verwendet. Beispiele für besonders geeignete Bismutsalze sind Bismut(III)-neodecanoat,
- 25
- 30 Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente (c1) vor Zugabe zur Umsetzung der Komponenten (a) und (b) in einer Carbonsäure gelöst und in gelöster Form der Umsetzung zugegeben. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Carbonsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen verwendet. Beispiele hierfür sind Octansäure oder Neodecansäure. Es ist bevorzugt, dass als Lösungsmittel die gleiche Säure verwendet wird, die auch in der Komponente (c1) den Carboxylatrest bildet.
- 35

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der Komponenten a) und b) nur in Gegenwart von der Bismutcarboxylate (c1) als metallorganische Kataly-

satoren, d.h. es werden der Umsetzung keine weiteren metallorganischen Katalysatoren zugesetzt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt Umsetzung der Komponenten a) und b) nicht nur in Gegenwart von Bismutcarboxylate (c1) als Katalysatoren sondern zusätzlich in Gegenwart von organischen Aminen (Komponente c2).

Als organische Amine sind die aus dem Stand der Technik bekannten tertiären Amine verwendbar. Bevorzugt werden tertiäre Amine eingesetzt.

10

- In Betracht kommen beispielsweise organische Amine, wie Triethylamin, Triethylen-
diamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin,
N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Di-
methylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin,
15 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethyl-
aminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin,
N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetra-
methylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol,
N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)-
imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin,
20 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether,
Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethyldiamin und/oder Tris-(N,N-di-
methylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei
der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispiels-
25 weise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis von c1) zu c2)
0,005 zu 1 bis 0,5 zu 1, bevorzugt 0,01 zu 1 bis 0,3 zu 1.

- 30 Im allgemeinen wird die Komponente (a) als Isocyanatkomponente und die Kompo-
nente (b), im Gemisch mit der Komponenten (c) und gegebenenfalls Treibmitteln und
Zusatzstoffen als Polyolkomponente bezeichnet.

- Zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen werden im allgemeinen die Kompo-
35 nenten (a) und (b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-
verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome 1:0,8 bis
1:1,25, vorzugsweise 1:0,9 bis 1:1,15 beträgt. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht hierbei
einem NCO-Index von 100.

- 40 Neben den erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffen ist ferner die Verwendung
von Bismutcarboxylate (c1) als alleinige metallorganische Katalysatoren als Ersatz für
zinnhaltige Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von

Polyurethanschaumstoffen mit einer Dichte von 100 bis 800 g/l Gegenstand der Erfindung.

- 5 Die zinnfreien, erfindungsgemäßen Polyurethane finden bevorzugt zur Herstellung von Schuhsohlen Verwendung. Gegenstand der Erfindung sind somit zinnfreie Schuhsohlen, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe.

- 10 Eine Verwendung von Bismutcarboxylaten als alleinige metallorganische Katalysatoren als Zinn-Ersatz zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von mikrozellulären, elastomeren Schaumstoffen, insbesondere zur Herstellung von Schuhsohlen, wird durch den Stand der Technik nicht nahegelegt. Im Gegenteil, die in der Literatur bekannten Lösungen für zinnfreie PUR-Elastomere weisen darauf hin, dass ein Gemisch aus verschiedenen metallorganischen Katalysatoren notwendig ist.

- 15 Die Erfindung soll anhand nachfolgender Beispiele veranschaulicht werden.

Beispiele

Verwendete Einsatzstoffe:

- 20 Polyol 1: Polyether-Polyol, OHZ=27, nominale Funktionalität f=3, Verhältnis von PO/EO=77/21, EO-cap
- Polyol 2 Polyether-Polyol, OHZ=29, nominale Funktionalität f=2, Verhältnis von PO/EO =81/19, EO-cap
- 25 Polyol 3: Graft-Polyetherpolyol, OHZ=27, nominale Funktionalität f=3, etwa 40 % Acrylnitril/Styrol
- KV 1: Monoethylenglykol
- KV 2: 1,4-Butandiol
- Stabilisator: Dabco DC 193[®] (Air Products)
- 30 K1: Amin-Katalysator, Dabco DC 1[®] (Air Products)
- K2: Amin-Katalysator, Lupragen N 206[®] (BASF)
- K3: Amin-Katalysator, Lupragen N 202[®] (BASF)
- K4: Zinn-Katalysator, Nixax[®] D22
- K5: Katalysator enthaltend Bismutneodecanoat

- 35 ISO 510[®], ISO 750/19[®], ISO 500[®]:

- 40 Isocyanat-Prepolymere der Firma Elastogran auf Basis von 4,4'-MDI, einem Polyether-Polyol und ggf. Zusatz von niedermolekularen Diolen, NCO-Gehalt=13,9% für ISO 510 und ISO 750/19 sowie 20,4 % für ISO 500[®]

Herstellung der Integralschaumstoffe:

- Die A- und B-Komponenten werden in den in den Beispielen beschriebenen Mischungsverhältnissen bei 23°C intensiv vermischt und die Mischung in ein auf 50°C
- 5 temperiertes, plattenförmiges Formwerkzeug aus Aluminium mit den Abmessungen 20 x 20 x 1 cm in einer solchen Menge eingebracht, dass nach dem Aufschäumen und Aushärten im geschlossenen Formwerkzeug eine Integralschaumplatte der Dichte 550 g/L resultiert.

Tabelle 1: Übersicht Systeme

Polyol-Komponente (A)	V1	1	V2	2	V3	3	V4	4
Polyol 1	27	27	37	37	45	45	52	52
Polyol 2	50	50	40	40	34	34	25	25
Polyol 3	10	10	10	10	10	10	10	10
KV 1	8,4	8,4	8,5	8,5	7,0	7,0	-	-
KV 2	-	-	-	-	-	-	9,5	9,5
Wasser	0,8	0,8	0,8	0,8	0,62	0,62	0,35	0,35
Stabilisator	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,40	0,40
K1	3,4	3,4	3,1	3,1	2,8	2,8	-	-
K2	-	-	-	-	-	-	1,41	1,41
K3	-	-	-	-	-	-	0,32	0,32
K4	0,03	-	0,03	-	0,02	-	0,02	-
K5	-	1	-	0,5	-	0,5	-	0,5
Isocyanat-Komponente (B)	ISO	ISO	ISO	ISO	ISO A	ISO A	ISO	ISO
	510	510	750/1 9	750/1 9			500	500
MV A:B = 100:x	131	132	133	134	85	86	70	71

Tabelle 2: Übersicht Verarbeitungseigenschaften und mechanische Eigenschaften

Katalyse	Zinn	Bi	Zinn	Bi	Zinn	Bi	Zinn	Bi
Versuch	V1	1	V2	2	V3	3	V4	4
Startzeit [s]	12	12	12	10	14	10	10	10
Knickzeit [Min.]	07:30	05:00	07:00	03:45	06:00	04:15	04:15	04:15
Dimensionsänderung	+	+	+	+	+	+	+	+
Härte [Shore A] 10 min nach Entformen	55	53	52	53	55	57	51	50
Zugfestigkeit [N/mm ²]	3,9	3,8	3,3	3,3	3,6	4,1	3,8	4,1
Reissdehnung [%]	441	436	458	485	429	414	380	388
Dauerbiege-Test*	+	+	+	+	+	+	+	+

* + = Rissverweiterung nach 100 kZyklen < 2mm

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von vier Systemen (1-4) mit erfindungsgemäßem Katalysator und den dazugehörigen Vergleichssystemen (V1-V4) mit Zinn-Katalysatoren zusammengefasst.

- 5 Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Verarbeitungseigenschaften und mechanischen Eigenschaften der Systeme. Die deutlich kürzeren Knickzeiten der Systeme 1 bis 4 demonstrieren ein gegenüber den Vergleichssystemen V1-V4 verbessertes Aushärteverhalten. Des weiteren wird eine vergleichbare Dimensionsstabilität nach Entformung erreicht. Wichtige mechanische Kenngrößen wie Zugfestigkeit, Dehnung oder Dauerbiege-Eigenschaften sind ebenfalls vergleichbar.
- 10

Die Bestimmung der Messwerte erfolgt nach folgenden Vorschriften:

- Rückprallelastizität nach DIN 53 512, Zugfestigkeit, Dehnung nach DIN 53 504, Härte Shore A nach DIN 53 505, Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 507, Dauerbiege-Test
- 15 nach DIN 53 543.

Patentansprüche

1. Zinnfreie Polyurethanschaumstoffe mit einer Dichte von 100 bis 800 g/l, erhältlich durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
 - c1) Bismutcarboxylaten als Katalysatoren, wobei die Bismutcarboxylaten in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt werden.
2. Polyurethanschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bismutcarboxylate (c1) der Umsetzung der Komponenten a) und b) als alleinige metallorganische Katalysatoren zugesetzt werden.
3. Polyurethanschaumstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Komponenten a) und b) in Gegenwart von c1) und von c2) Aminen erfolgt, wobei das Gewichtsverhältnis von c1) zu c2) 0,005 zu 1 bis 0,5 zu 1 beträgt.
4. Polyurethanschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyurethanschaumstoffen um Polyurethan-integralschaumstoffe, bevorzugt Polyurethanweichintegralschaumstoffe handelt.
5. Polyurethanschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bismutcarboxylate (c1) aus Carbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen resultieren.
6. Verfahren zur Herstellung von zinnfreien Polyurethanschaumstoffen mit einer Dichte von 200 bis 800 g/l, erhältlich durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
 - c1) Bismutcarboxylaten als Katalysatoren, wobei die Bismutcarboxylaten in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt werden.
7. Verwendung von Bismutcarboxylaten als alleinige metallorganische Katalysatoren als Ersatz für zinnhaltige Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen.

8. Schuhsohle, enthaltend einen Polyurethanschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal — Application No
PCT/EP2005/001674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 1 443 065 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 4 August 2004 (2004-08-04) paragraphs '0011!, '0012!, '0015!, '0016!, '0024!; example 3 table III paragraphs '0038!, '0039! claims 1,2,4,5,8	1-3,5-7
X	WO 98/14492 A (RECTICEL; DU PREZ, EDDIE; COPPENS, PIERRE) 9 April 1998 (1998-04-09) page 12, line 25 - page 14, line 1 page 18, line 20 - page 18, line 24 claims 1,16,21 ----- -/--	1,2,4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2005

Date of mailing of the international search report

30/05/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP2005/001674

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/019175 A1 (TROSSAERT GEERT ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs '0008!, '0028!, '0030!, '0036!, '0061! - '0077! paragraphs '0118! - '0120! table 1 paragraphs '0146! - '0151! claims 1-7	1,2,4-6
A	ARENIVAR J D: "BISMUTH CARBOXYLATES FOR POLYURETHANE CATALYSIS" 1 October 1989 (1989-10-01), ANNUAL POLYURETHANE TECHNICAL MARKETING CONFERENCE, PAGE(S) 623-627 , XP001181110 page 624, right-hand column - page 625, right-hand column	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/001674

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1443065	A	04-08-2004	US 2004147626 A1	29-07-2004
			BR 0400127 A	28-12-2004
			CN 1519264 A	11-08-2004
			EP 1443065 A1	04-08-2004
			JP 2004231962 A	19-08-2004
WO 9814492	A	09-04-1998	AT 200683 T	15-05-2001
			AU 4446697 A	24-04-1998
			WO 9814492 A1	09-04-1998
			BR 9712182 A	31-08-1999
			CA 2266623 A1	09-04-1998
			CZ 9901092 A3	15-09-1999
			DE 69704626 D1	23-05-2001
			DE 69704626 T2	08-11-2001
			DK 929586 T3	13-08-2001
			EP 0929586 A1	21-07-1999
			ES 2157600 T3	16-08-2001
			HU 0000054 A2	28-05-2000
			ID 21506 A	17-06-1999
			JP 2001501241 T	30-01-2001
			KR 2000048830 A	25-07-2000
			PL 332552 A1	13-09-1999
			PT 929586 T	28-09-2001
			RU 2201940 C2	10-04-2003
			SK 40099 A3	11-07-2000
			US 6242555 B1	05-06-2001
			ZA 9708803 A	17-04-1998
US 2004019175	A1	29-01-2004	AU 2003238574 A1	06-01-2004
			WO 2004000905 A1	31-12-2003
			BR 0311962 A	22-03-2005
			CA 2489547 A1	31-12-2003
			EP 1519974 A1	06-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati Aktenzeichen
PCT/EP2005/001674

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 1 443 065 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 4. August 2004 (2004-08-04) Absätze '0011!, '0012!, '0015!, '0016!, '0024!; Beispiel 3 Tabelle III Absätze '0038!, '0039! Ansprüche 1,2,4,5,8	1-3,5-7
X	WO 98/14492 A (RECTICEL; DU PREZ, EDDIE; COPPENS, PIERRE) 9. April 1998 (1998-04-09) Seite 12, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 1 Seite 18, Zeile 20 - Seite 18, Zeile 24 Ansprüche 1,16,21 ----- -/--	1,2,4-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/05/2005

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 2004/019175 A1 (TROSSAERT GEERT ET AL) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Absätze '0008!, '0028!, '0030!, '0036!, '0061! - '0077! Absätze '0118! - '0120! Tabelle 1 Absätze '0146! - '0151! Ansprüche 1-7</p>	1,2,4-6
A	<p>ARENIVAR J D: "BISMUTH CARBOXYLATES FOR POLYURETHANE CATALYSIS" 1. Oktober 1989 (1989-10-01), ANNUAL POLYURETHANE TECHNICAL MARKETING CONFERENCE, PAGE(S) 623-627 , XP001181110 Seite 624, rechte Spalte - Seite 625, rechte Spalte</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat Aktenzeichen
PCT/EP2005/001674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1443065	A	04-08-2004	US 2004147626 A1 29-07-2004
			BR 0400127 A 28-12-2004
			CN 1519264 A 11-08-2004
			EP 1443065 A1 04-08-2004
			JP 2004231962 A 19-08-2004
WO 9814492	A	09-04-1998	AT 200683 T 15-05-2001
			AU 4446697 A 24-04-1998
			WO 9814492 A1 09-04-1998
			BR 9712182 A 31-08-1999
			CA 2266623 A1 09-04-1998
			CZ 9901092 A3 15-09-1999
			DE 69704626 D1 23-05-2001
			DE 69704626 T2 08-11-2001
			DK 929586 T3 13-08-2001
			EP 0929586 A1 21-07-1999
			ES 2157600 T3 16-08-2001
			HU 0000054 A2 28-05-2000
			ID 21506 A 17-06-1999
			JP 2001501241 T 30-01-2001
			KR 2000048830 A 25-07-2000
			PL 332552 A1 13-09-1999
			PT 929586 T 28-09-2001
			RU 2201940 C2 10-04-2003
			SK 40099 A3 11-07-2000
			US 6242555 B1 05-06-2001
			ZA 9708803 A 17-04-1998
US 2004019175	A1	29-01-2004	AU 2003238574 A1 06-01-2004
			WO 2004000905 A1 31-12-2003
			BR 0311962 A 22-03-2005
			CA 2489547 A1 31-12-2003
			EP 1519974 A1 06-04-2005